

IAP20 Rec'd DIGIT 10 JAN 2006

## 明 細 書

トリアルコキシハロシランの製造方法及びアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランの製造方法、並びに $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合に用いられる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒、その触媒成分及びその触媒を用いた $\alpha$ -オレフィンの重合方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、トリアルコキシハロシランの新規な製造方法及びアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランの新規な製造方法、並びに $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合に用いられる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒、その触媒成分及びその触媒を用いた $\alpha$ -オレフィンの重合方法に関するものである。

## 背景技術

[0002] アルコキシ(ジアルキルアミノ)シランは、アミノ基の導入にアルコキシシランにグリニヤール試薬を反応させる方法以外に、アルコキシハロシランを原料として製造する方法が知られている。

[0003] 上記のアルコキシハロシランの製造方法としては、従来、非特許文献1(J. Am. Chem. Soc., 68巻, 70ページ, 1946年)並びに非特許文献2(Khimiya i Industriya, 6号, 248ページ, 1983年)において、テトラクロロシランとアルコールを反応させて製造する方法が開示されている。

[0004] しかしながら、非特許文献1において、テトラクロロシランとアリルアルコールを用いる実験例では、トリアルルオキシクロロシランを主生成物として得ようとする実験条件において、テトラクロロシランとアリルアルコールを1:2.5のモル比で反応させることが示されている。その収率は53%でありより高い収率が望まれるのは言うまでもない。その他の種類のアルコキシクロロシラン、例えばクロロトリメトキシシラン、クロロトリエトキシシラン、ジクロロジエトキシシランやトリクロロエトキシシランについては、沸点などの物性値の記載があることから、合成可能であることは推定されるが、収率に関しては何ら記載されていない。

[0005] また、非特許文献2においては、実験条件など詳細は不明であるが、ケミカルアブ

## 明 細 書

トリアルコキシハロシランの製造方法及びアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランの製造方法、並びに $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合に用いられる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒、その触媒成分及びその触媒を用いた $\alpha$ -オレフィンの重合方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、トリアルコキシハロシランの新規な製造方法及びアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランの新規な製造方法、並びに $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合に用いられる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒、その触媒成分及びその触媒を用いた $\alpha$ -オレフィンの重合方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] アルコキシ(ジアルキルアミノ)シランは、アミノ基の導入にアルコキシシランにグリニヤール試薬を反応させる方法以外に、アルコキシハロシランを原料として製造する方法が知られている。

[0003] 上記のアルコキシハロシランの製造方法としては、従来、非特許文献1(J. Am. Chem. Soc., 68巻, 70ページ, 1946年)並びに非特許文献2(Khimiya i Industriya, 6号, 248ページ, 1983年)において、テトラクロロシランとアルコールを反応させて製造する方法が開示されている。

[0004] しかしながら、非特許文献1において、テトラクロロシランとアリルアルコールを用いる実験例では、トリアルルオキシクロロシランを主生成物として得ようとする実験条件において、テトラクロロシランとアリルアルコールを1:2.5のモル比で反応させることが示されている。その収率は53%でありより高い収率が望まれるのは言うまでもない。その他の種類のアルコキシクロロシラン、例えばクロロトリメトキシシラン、クロロトリエトキシシラン、ジクロロジエトキシシランやトリクロロエトキシシランについては、沸点などの物性値の記載があることから、合成可能であることは推定されるが、収率に関しては何ら記載されていない。

[0005] また、非特許文献2においては、実験条件など詳細は不明であるが、ケミカルアブ

ストラクト番号100:34098に記載の論文要旨によれば、アルコキシハロシランとしてクロロエトキシシラン類のうち、エトキシ基を1つ導入したトリクロロエトキシシランは90%、2つ導入したジクロロエトキシシランは95%の収率で得られるが、3つ導入したクロロトリエトキシシランでは80%と低収率になることが示されている。さらに記載の反応条件は反応温度が100℃から145℃であり、より低温であることが望まれる。

[0006] 一方、特許文献1(特開平5-310751号公報)においては、テトラクロロシランとテトラアルコキシシランを反応させてアルコキシハロシランを製造する方法が提案されている。ここで、酸を触媒として用いることが示されているが、高沸点の酸は、生成物の蒸留分離精製の際に分離不良、または共存下で加熱することに伴う収量低下を引き起こす要因となる。またルイス酸の例として示されている四塩化チタン、塩化アルミ、弗化ホウ素などは、大気中の水分に敏感なので、一般に取扱いが困難である。一方、ハロゲン化水素は、常温常圧下ガスであり、容易に反応系から除去可能である。当該文献にも反応系への直接導入や $H_2O$ による系中発生例が示されている。しかし、一般にガス状のハロゲン化水素の取扱いには注意が必要で設備上もコストがかかってしまう。 $H_2O$ による系中発生は、安全かつ低コストと考えられるが、 $H_2O$ を導入した分、ハロゲン化シランが消費されて、目的のハロゲン化アルコキシシランとは、異なるSi-O結合を有する化合物へと変換されるので、Si基準の収率を低下させてしまう問題がある。また、触媒量は、多い方が反応時間を短縮させる効果による製造コストダウンが望めるが、上記法によれば、多量の $H_2O$ の導入が必要となり、これは収率低下を必然的に招いてしまう欠点がある。また、特許文献1の実施例の収率は高々60から75%で、より高い収率で得られる方法が望まれている。

[0007] さらに、クロロトリエトキシシランについては、非特許文献3(Zhurnal Obshchei Khimii, 65巻, 1142ページ, 1995年)において、0.02-1.0wt%のエタノール存在下でテトラクロロシランとテトラアルコキシシランを40℃の加温条件下反応させて、 $ClSi(OEt)_3$ が原料組成中のClを基準にすると最高90%の収率で得られることが開示されている。しかしながら前項までに例示した収率と同様に、コスト計算上より重要である原料組成中のSiを基準にすると82%であり、より高い収率が望まれていることに変わりはない。また、加温することなく実施できることが望ましい

- [0008] また、非特許文献4(Trudy Instituta -Moskovskii Khimiko-Tekhnokogicheskii Institut imeni D. I. Mendeleeva (1972), No. 70 140-2)には、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ と $\text{Et}_2\text{NH}$ とを反応させて $\text{Et}_2\text{NSi}(\text{OEt})_3$ が得られることが報告されている。しかしながら、一旦 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ を単離精製することは少なからず物質損失を引き起こし、さらには精製工程が増加するので好ましくない。
- [0009] 一方、近年、 $\alpha$ -オレフィンを重合するために、マグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする固体触媒成分、周期率表1-3族金属の有機金属化合物、及び電子供与体からなる高活性担持型触媒系が、特開昭57-63310号公報(特許文献2)、特開昭57-63311号公報(特許文献3)、特開昭58-83016号公報(特許文献4)、特開昭59-58010号公報(特許文献5)、特開昭60-44507号公報(特許文献6)などに数多く提案されている。更に、特開昭62-11705号公報(特許文献7)、特開昭63-223008号公報(特許文献8)、特開昭63-259807号公報(特許文献9)、特開平2-84404号公報(特許文献10)、特開平4-202505号公報(特許文献11)、特開平4-370103号公報(特許文献12)などには、電子供与体として特定の有機ケイ素化合物を用いることを特徴とする重合触媒が開示されている。例えば、特開平2-84404号公報(特許文献13)ではシクロペンチルアルキルジメトキシシランやジシクロペンチルジメトキシシランを電子供与体として用いる方法が開示されているが、この様なケイ素化合物を用いた触媒系では水素レスポンスが必ずしも良くない。また、特開昭63-223008号公報(特許文献14)では水素レスポンスが良好な電子供与体として、ジ $n$ -プロピルジメトキシシランを用いた触媒系が開示されているが、特に立体規則性面において満足しうるものではなく、 $\alpha$ -オレフィン重合体の剛性が高くないという問題があった。
- [0010] 特開平9-40714号公報(特許文献15)には脂肪族アミノ置換基有するアルコキシシラン化合物が提案されている。また、特開平8-3215号公報(特許文献16)、特開平8-100019号公報(特許文献17)、特開平8-157519号公報(特許文献18)には、触媒成分として脂肪族アミノ置換基を1個有するアルコキシシランを用いた $\alpha$ -オレフィンの製造法が提案されているが、特に水素レスポンスの面において必ずしも満足できる性能ではなかった。また、特開平8-143620号公報(特許文献19)には、電子

供与体として脂肪族アミノ置換基を2個有するジアルコキシシランを用いた $\alpha$ -オレフィンの製造法が提案されているが、重合活性面、立体規則性面において必ずしも満足できる性能ではなかった。

- [0011] 特開平8-120021号公報(特許文献20)、特開平8-143621号公報(特許文献21)、特開平8-231663号公報(特許文献22)には環状アミノシラン化合物を用いる方法が開示されているが、これらの具体的に記載されている化合物を触媒成分として使用した場合、立体規則性は高いものの、水素レスポンス面においては必ずしも十分に満足できるものではなかった。
- [0012] 前記の電子供与体を用いた担持型触媒系は、性能的に重合活性、立体規則性、水素レスポンスのバランス面において、必ずしも十分に満足できるものではなく、より一層の改良が求められていた。
- [0013] 近年、自動車材料、家電材料を中心とした射出成形分野では、製品の薄肉化、軽量化を目的として、高熔融流動性、且つ、高剛性、高耐熱性の $\alpha$ -オレフィン重合体のニーズが高まっている。そのような $\alpha$ -オレフィン重合体を製造するには、重合時に水素レスポンスの高い触媒を用いることが重要である。具体的には、 $\alpha$ -オレフィン重合体の分子量を調整するために連鎖移動剤として水素を重合系に共存させることが一般的に行われている。特に、 $\alpha$ -オレフィン重合体の熔融流動性を高めるためには、水素により、分子量を低下させる必要がある。 $\alpha$ -オレフィン重合体の熔融流動性の指標としては、一般的にメルトフローレイトが用いられており、 $\alpha$ -オレフィン重合体の分子量が低くなるとメルトフローレイトが高くなるという関係がある。水素レスポンスが低いとは、 $\alpha$ -オレフィン重合体のメルトフローレイトを高めるために重合系内に多量の水素を必要とすることであり、水素レスポンスが高いとは同じメルトフローレイトの $\alpha$ -オレフィン重合体を得る場合に水素レスポンスが低い場合ほどの水素量を必要としない。従って、水素レスポンスが低いと、過剰の量の水素を重合系に導入して $\alpha$ -オレフィン重合体のメルトフローレイトを高めなければならず、生産プロセスにおいて、安全上、耐圧限界のある重合装置では水素分圧が高くなる関係で、重合温度を下げざるを得ず、生産速度ならびに品質に悪影響を及ぼすという問題がある。
- [0014] また、上記に示した有機ケイ素化合物は、一般にグリニャール試薬などの有機金属

化合物を用いて合成されるため、原料試薬が高価である。従って、この方法により合成された有機ケイ素化合物を用いて $\alpha$ -オレフィン重合体を製造することにより、必然的に $\alpha$ -オレフィン重合体自身が高価になり、製造コスト面においても問題がある。

[0015] 特許文献1:特開平5-310751号公報

特許文献2:特開昭57-63310号公報

特許文献3:特開昭57-63311号公報

特許文献4:特開昭58-83016号公報

特許文献5:特開昭59-58010号公報

特許文献6:特開昭60-44507号公報

特許文献7:特開昭62-11705号公報

特許文献8:特開昭63-223008号公報

特許文献9:特開昭63-259807号公報

特許文献10:特開平2-84404号公報

特許文献11:特開平4-202505号公報

特許文献12:特開平4-370103号公報

特許文献13:特開平2-84404号公報

特許文献14:特開昭63-223008号公報

特許文献15:特開平9-40714号公報

特許文献16:特開平8-3215号公報

特許文献17:特開平8-100019号公報

特許文献18:特開平8-157519号公報

特許文献19:特開平8-143620号公報

特許文献20:特開平8-120021号公報

特許文献21:特開平8-143621号公報

特許文献22:特開平8-231663号公報

非特許文献1:J. Am. Chem. Soc. , 68巻, 70ページ, 1946年

非特許文献2:Khimiya i Industriya , 6号, 248ページ, 1983年

非特許文献3:(Zhurnal Obshchei Khimii, 65巻, 1142ページ, 1995年)

非特許文献4:Trudy Instituta —Moskovskii Khimiko—Tekhnokogcheskii  
Institut imeni D. I. Mendeleeva (1972), No. 70 140—2

## 発明の開示

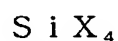
### 発明が解決しようとする課題

- [0016] 本発明は、上記した従来のアルコキシハロシランの製造方法の問題点を解決し、トリアルコキシハロシランの新規な製造方法を提供することを第1の目的とする。
- [0017] 本発明は、上記した従来のアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランの製造方法の問題点を解決し、トリアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランの新規な製造方法を提供することを第2の目的とする。
- [0018] また、本発明は、上記の従来の $\alpha$ -オレフィン重合の問題点を解決し、水素レスポンスが高く、重合活性が高く、立体規則性が高く、熔融流動性が良好で、製造コストの低い $\alpha$ -オレフィン重合体あるいは共重合体を提供することを第3の目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0019] 上記第1の目的を達成するため、本発明に係る第1のトリアルコキシハロシランの製造方法は、化19で示されるで示されるテトラハロシランと化20で示されるテトラアルコキシシランとを該テトラアルコキシシランと同じアルコキシ基からなるアルコール混合下で反応させて化21で示されるトリアルコキシハロシランを得るトリアルコキシハロシランの製造方法であって、前記テトラハロシラン及び前記テトラアルコキシシランのSi総量に対して前記アルコールが5—50mol%であることを特徴とする。

- [0020] [化19]



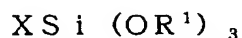
(但し、Xはハロゲンである。)

[0021] [化20]



(但し、 $\text{R}^1$ は炭素数1～6の炭化水素基である。)

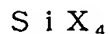
[0022] [化21]



(但し、 $\text{X}$ はハロゲン、 $\text{R}^1$ は炭素数1～6の炭化水素基である。)

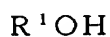
[0023] また、上記第1の目的を達成するため、本発明に係る第2のトリアルコキシハロシランの製造方法は、化22で示されるテトラハロシランと化23で示されるアルコールとを40℃以下の温度に制御して反応させて化24で示されるトリアルコキシハロシランを得ることを特徴とする。

[0024] [化22]



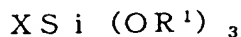
(但し、 $\text{X}$ はハロゲンである。)

[0025] [化23]



(但し、 $\text{R}^1$ は炭素数1～6の炭化水素基である。)

[0026] [化24]



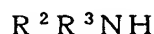
(但し、 $\text{X}$ はハロゲンであり、 $\text{R}^1$ は炭素数1～6の炭化水素基である。)

[0027] さらに、上記第2の目的を達成するため、本発明に係るトリアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランの製造方法は、前記第1又は第2のトリアルコキシハロシランの製造方法を第一工程とし、その後、第一工程により得られたトリアルコキシハロシランに化25で示されるジアルキルアミンを反応させて化26で示されるトリアルコキシ(ジアルキルアミノ)



)シランを得る第二工程と、を備えたことを特徴とする。

[0028] [化25]



(但し、 $R^2$ は炭素数1～12の炭化水素基、 $R^3$ は炭素数1～12の炭化水素基である。)

[0029] [化26]



(但し、 $R^1$ は炭素数1～6の炭化水素基、 $R^2$ は炭素数1～12の炭化水素基、 $R^3$ は炭素数1～12の炭化水素基である。)

[0030] また、上記第3の目的を達成するため、本発明に係る第1の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分は、化27及び化28で示されるシラン化合物の混合物からなる。

[0031] [化27]



(但し、 $R^1$ は炭素数1～6の炭化水素基、 $R^2$ は炭素数1～12の炭化水素基、水素一つと炭素数1～12の炭化水素基一つがN原子上に結合したアミノ基又は炭素数1～12の炭化水素基二つ(二つの炭化水素基は同一又は異なっても良い。)がN原子上に結合したアミノ基である。)

[0032] [化28]

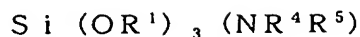


(但し、 $R^3$ は炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～12の炭化水素基、水素一つと炭素数1～12の炭化水素基一つがN原子上に結合したアミノ基、炭素数1～12の炭化水素基二つ(二つの炭化水素基は同一又は異なっても良い。)がN原子上に結合したアミノ基であり、 $R^3$ は同一であって異なっても良い。但し、化27と化28は同一化合物でない。)

[0033] また、上記第3の目的を達成するため、本発明に係る第2の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分は、化29及び化30で示されるシラン化合物の混合物か

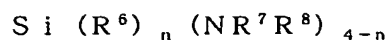
らなる。

[0034] [化29]



(但し、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～6 の炭化水素基を示し、 $\text{R}^4$  は炭素数 1～12 の炭化水素基又は水素を示し、 $\text{R}^5$  は炭素数 1～12 の炭化水素基を示す。)

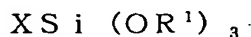
[0035] [化30]



(但し、 $\text{R}^6$  は炭素数 1～12 の炭化水素基又は炭素数 1～6 のアルコキシ基であり、 $\text{R}^6$  は同一であっても異なっても良く、 $\text{R}^7$  は炭素数 1～12 の炭化水素基を示し、 $\text{R}^8$  は炭素数 1～12 の炭化水素基である。 $n$  は 1～2 又は 4 である。)

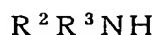
[0036] また、上記第3の目的を達成するため、本発明に係る第3の  $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分は、化35で示されるトリアルコキシハロシランと化36で示されるジアルキルアミンとの反応混合物からなる。

[0037] [化35]



(但し、 $\text{X}$  はハロゲンであり、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～4 の炭化水素基である。)

[0038] [化36]



(但し、 $\text{R}^2$  は炭素数 1～12 の炭化水素基、 $\text{R}^3$  は炭素数 1～12 の炭化水素基である。)

[0039]

## 発明の効果

[0040] 本発明に係るトリアルコキシハロシランの製造方法によれば、トリアルコキシハロシランを高収率で提供することができる。

- [0041] 本発明に係るトリアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランの製造方法によれば、トリアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランを高収率で提供することができる。
- [0042] また、本発明における触媒成分は、水素レスポンスが高く、重合活性が高く、立体規則性が高く、且つ、熔融流動性の良い $\alpha$ -オレフィン重合体を安価に製造することができる。特に、従来の触媒系に比べて、水素レスポンスが大幅に改良されたことにより、生産性を犠牲にすることなく、高剛性、且つ、熔融流動性の良い $\alpha$ -オレフィン重合体を得ることができる。また、本発明の触媒系を用いることにより、ブロック率が10〜50wt%のエチレン-プロピレンブロック共重合体や、リアクターメイドTPOの製造も可能である。本発明の触媒成分である有機ケイ素化合物は、従来の高価な有機金属化合物を用いず、また、その触媒成分の合成時における蒸留精製工程が簡略化できるため、製造コストの低い有機ケイ素化合物を合成できる。即ち、本発明の触媒成分を用いれば、 $\alpha$ -オレフィン重合体を安価に製造することができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0043] [図1]本発明の触媒成分の調製過程及び重合方法を示すフローチャートである。
- [図2]ジエチルアミンのマススペクトルである。
- [図3]テトラエトキシシランのマススペクトルである。
- [図4]ジエチルアミノジエトキシメトキシシランのマススペクトルである。
- [図5]ジエチルアミノトリエトキシシランのマススペクトルである。
- [図6]ビス(ジエチルアミノ)ジエトキシシランのマススペクトルである。
- [図7]ヘキサエトキシジシロキサンのマススペクトルである。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### [0044] 第1のトリアルコキシハロシランの製造方法

本発明の第1のトリアルコキシハロシランの製造方法で用いられる化19で示されるテトラハロシランとしては、テトラフルオロシラン、テトラクロロシラン、テトラブロモシランなどが挙げられる。中でも、テトラクロロシランが好ましい。

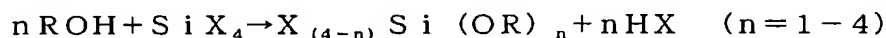
- [0045] 化20で示されるテトラアルコキシシランにおいて、R1は、炭素数1〜6、好ましくは2〜6、より好ましくは2〜4の炭化水素基である。化20で示されるテトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テ

トラ-iso-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシランなどが挙げられる。中でも、テトラエトキシシランが好ましい。

[0046] 第1のトリアルコキシハロシランの製造方法は、溶媒を用いなくても進行するが、原料および反応生成物と反応しないような溶媒を用いて行うこともできる。溶媒を用いる場合、溶媒としては、n-ヘキサン、n-ヘプタン、トルエン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。

[0047] 第1のトリアルコキシハロシランの製造方法の反応系に用いるアルコールは、化19で示されるテトラハロシランと化20で示されるテトラアルコキシシランの反応系中でテトラハロシランと反応して数1に従いハロゲン化水素を発生する。

[0048] [数1]



[0049] ここで、化19で示されるテトラハロシラン、化20で示されるテトラアルコキシシラン及びアルコールからなる反応系初期混合物は、数1において $n=4$ とした反応式に基づき、用いたアルコールの0.25倍モル量分が減少したテトラハロシラン、0.25倍モル量分が増加したテトラアルコキシシラン及びアルコールと等モル量分のハロゲン化水素の混合物として形式的に表現できる。この反応混合物は、 $\text{X}_{(4-m)} \text{Si}(\text{OR})_m$  ( $m=0-4$ ) から成る平衡混合物に変換される。発生したハロゲン化水素はこれら  $\text{X}_{(4-m)} \text{Si}(\text{OR})_m$  ( $m=0-4$ ) の相互変換に対し優れた触媒作用を示し、この作用を利用すると反応時間短縮の効果が得られるので、反応系中にとどめておくことが極めて望ましい。すなわち、本発明に係る第1のトリアルコキシハロシランの製造方法は、酸触媒の存在下で行うことが好ましく、この酸触媒が、反応により副生するハロゲン化水素であることが好ましい。

[0050] 化19で示されるテトラハロシランと化20で示されるテトラアルコキシシランのモル比は、前項で示した形式的な化学変換後において、1:2.6-1:3.8が好ましく、1:3.0-1:3.4がより好ましく、特に1:3よりも多いこと、すなわちテトラアルコキシシランの使用モル量がテトラハロシランの使用モル量の3倍よりも多いことが好ましい。

[0051] 反応に使用するアルコールの量は、化19で示されるで示されるテトラハロシラン及

び化20で示されるテトラアルコキシシランのSi総量に対して、好ましくは5〜50mol%であり、さらに好ましくは10〜30mol%である。これより使用量が少ないと反応が遅く、これより多いと収率が低下する。

- [0052] 第1のトリアルコキシハロシランの製造方法において、反応温度は、−20〜80℃が好ましく、0〜50℃がより好ましい。これより低い温度では反応が遅く、これより高い温度では生成したハロゲン化水素の溶解度が下がるため好ましくない。反応時間は、0.05〜6.0hrが好ましい。

#### 第2のトリアルコキシハロシランの製造方法

- [0053] 本発明の第2のトリアルコキシハロシランの製造方法で用いられる化22で示されるテトラハロシランとしては、テトラフルオロシラン、テトラクロロシラン、テトラブロモシランなどが挙げられる。中でも、テトラクロロシランが好ましい。
- [0054] 化23で示されるアルコールにおいて、R1は、炭素数1〜6、好ましくは2〜6、より好ましくは2〜4の炭化水素基である。化23で示されるアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールなどが挙げられる。中でも、エタノールが好ましい。
- [0055] 化22で示されるテトラハロシランと化23で示されるアルコールの反応は、溶媒を用いなくても進行するが、原料および反応生成物と反応しないような溶媒を用いて行うこともできる。溶媒を用いる場合、溶媒としては、n-ヘキサン、n-ヘプタン、トルエン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。
- [0056] ここで、化22で示されるテトラハロシランと化23で示されるアルコールとの反応は発熱反応であり、上記数1に従ってハロゲン化水素が発生する。この反応により原料の化22で示されるテトラハロシランは、 $X_{(4-m)}Si(OR)_m$  ( $m=0-4$ ) から成る平衡混合物に変換される。発生したハロゲン化水素はこれら  $X_{(4-m)}Si(OR)_m$  ( $m=0-4$ ) の相互変換に対し優れた触媒作用を示し、この作用を利用すると反応時間短縮の効果が得られるので、反応系中にとどめておくことが極めて望ましい。すなわち、本発明に係る第2のトリアルコキシハロシランの製造方法は、酸触媒の存在下で行うことが好ましく、この酸触媒が、反応により副生するハロゲン化水素であることが好ましい。
- [0057] 一方、ハロゲン化水素の反応物への溶解は吸熱反応である。混合方法や反応容

器を種々検討することにより、特殊な冷却装置を用いず、反応に伴う吸発熱を制御して、これまでにない、低温かつ短時間で反応を進行させる条件を見出すに至った。すなわち、本願発明のハロゲン化水素は、反応加速作用および自己冷却作用を有する。

[0058] 反応温度は、 $-50\sim 40^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-20\sim 30^{\circ}\text{C}$ が特殊な冷却設備を必要しない観点からより最も好ましい。すなわち、第2のトリアルコキシハロシランの製造方法においては、特殊な冷却設備を用いずに反応温度の制御を行うことが好ましい。 $-20^{\circ}\text{C}$ までの冷却はハロゲン化水素の溶解に伴う吸熱を効果的に利用すると自己冷却により達成され、即ち外部からの冷却を必要としない。これはコスト的に非常に好ましい。また溶解による吸熱を効果的に利用するという事はおのずとハロゲン化水素の溶解量も増加し、触媒作用による反応時間短縮効果が高く発揮される。一方 $40^{\circ}\text{C}$ 以上では反応溶液からの脱ハロゲン化水素が顕著になり、反応時間短縮効果が無くなる。脱ハロゲン化水素を抑制するには反応容器を耐圧構造とし密閉可能にすれば解決できるが、相応の余分のコストがかかる上に安全対策上のコストも生じるため好ましくない。

[0059] 反応時間は通常 $0.25\sim 72\text{hr}$ でテトラハロシランおよびアルコールおよび溶媒の種類と量、および反応温度などによって制御でき、 $0.25\sim 3\text{hr}$ とするのが好ましい。また、場合によれば、 $-20\sim 5^{\circ}\text{C}$ で $0.25\sim 24\text{hr}$ 反応した後、 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ で $0.25\sim 72\text{hr}$ 反応することが好ましい。

[0060] 化22で示されるテトラハロシランと化23で示されるアルコールのモル比合は、 $1:2.6\sim 1:3.3$ が好ましく、 $1:2.8\sim 1:3.1$ がより好ましい。

[0061] トリアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランの製造方法

本発明に係るトリアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランの製造方法において、前記第一工程で得られた反応混合物を単離精製すること無く、化25で示されるジアルキルアミンと反応させることが好ましい。

[0062] 本発明に係るトリアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランの製造方法において、化25で示されるジアルキルアミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルエチルアミンなどが挙げられる。中でも、ジエチルアミンが好ましい。

[0063] 化25で示されるジアルキルアミンにおいて、 $R^2$ 及び $R^3$ は炭素数1〜12、好ましくは1〜4の炭化水素基である。本発明に係るトリアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランの製造方法の第二工程においては、化25で示されるジアルキルアミンが安価であれば、反応により生成するハロゲン化水素の捕捉も兼ねて大過剰の化25で示されるジアルキルアミンを用いる方法が簡便で好ましい。過剰の化25で示されるジアルキルアミンを用いない場合には、反応により生成するハロゲン化水素の捕捉を目的としてトリエチルアミン、N-エチル-ジイソプロピルアミンなどの3級アミンやピリジンを混合することができる。反応温度は、 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、さらには $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ が、加温または冷却設備を必要としない観点からも最も好ましい。反応温度において沸点以上の場合には窒素、アルゴンなどの不活性ガスにより加圧して行っても良い。反応時間は0.25〜120hrとすることができ、0.25〜3hrが好ましい。

[0064] 第1及び第2の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分

本発明に係る第1の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分において、化27の $R^1$ は炭素数1〜6、好ましくは2〜6の炭化水素基であり、炭素数1〜6の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基などが挙げられる。具体例としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基などが挙げられる。特に好ましくはエチル基である。

[0065] 化27において $R^2$ は、炭素数1〜12の炭化水素基、水素一つと炭素数1〜12の炭化水素基一つがN原子上に結合したアミノ基又は炭素数1〜12の炭化水素基二つ(二つの炭化水素基は同一又は異なっても良い。)がN原子上に結合したアミノ基である。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチル*n*-プロピルアミノ基、エチルイソプロピルアミノ基、メチル*n*-プロピルアミノ基、メチルイソプロピルアミノ基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリル基、パーヒドロキノリル基、パーヒドロイソキノリル基などが挙げられる。特に好ましくはジエチルアミノ基である。

[0066] 本発明に係る第1及び第2の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分において、化27又は33で表わされる有機ケイ素化合物成分としては、ジメチルアミノ

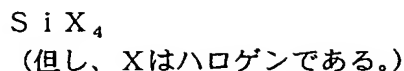
トリエトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン、ジエチルアミノトリメトキシシラン、ジエチルアミノトリ $n$ -プロポキシシラン、ジ $n$ -プロピルアミノトリエトキシシラン、メチル $n$ -プロピルアミノトリエトキシシラン、 $t$ -ブチルアミノトリエトキシシラン、エチル $n$ -プロピルアミノトリエトキシシラン、エチルイソプロピルアミノトリエトキシシラン、及びメチルエチルアミノトリエトキシシランなどが挙げられる。好ましくは、ジエチルアミノトリエトキシシラン、ジエチルアミノトリメトキシシランが挙げられる。これらの有機ケイ素化合物は単独で用いても良いし、2種類以上併用しても良い。

[0067] また、化28又は34で表わされる有機ケイ素化合物成分としては、ビス(ジメチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジエチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジエチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(ジエチルアミノ)ジ $n$ -プロポキシシラン、ビス(ジ $n$ -プロピルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(メチル $n$ -プロピルアミノ)ジエトキシシラン、ビス( $t$ -ブチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(エチル $n$ -プロピルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(エチルイソプロピルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(メチルエチルアミノ)ジエトキシシランなどのビスアミノシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ $n$ -プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ $n$ -ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ $s$ -ブトキシシラン、テトラ $t$ -ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルジエトキシメトキシシラン、エチルジメトキシエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、エチルジエトキシメトキシシラン、トリエトキシメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエチルアミノジエトキシメトキシシランが挙げられ、これらの有機ケイ素化合物は単独で用いても良いし、2種類以上併用しても良い。

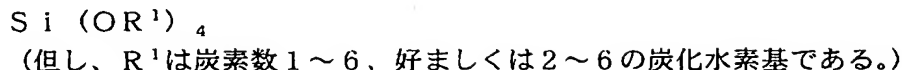
[0068] 本発明に係る第1及び第2の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分において、前記化27乃至34で示されるシラン化合物は、化31で示されるテトラハロシランと化32で示されるテトラアルコキシシランとを反応させて化33で示されるトリアルコキシハロシランとした後化34で示されるジアルキルアミンを反応させることによって合成することができ、この合成の化31で示されるテトラハロシランと化32で示されるテトラアルコキシシランの反応は、酸触媒の存在下で行なわれることが好ましい。



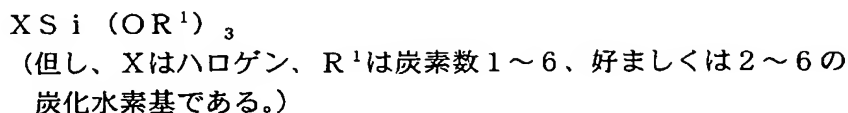
[0069] [化31]



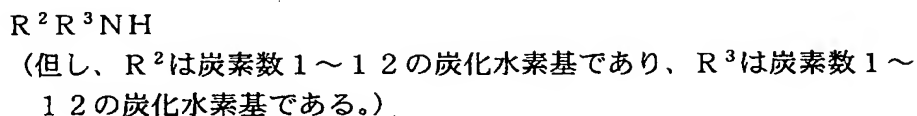
[0070] [化32]



[0071] [化33]



[0072] [化34]



[0073] 本発明に係る第1及び第2の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分であるジエチルアミノトリエトキシシランは、例えば、酸触媒の存在下でテトラクロロシランとテトラエトキシシランを1:3のモル比で反応させて、クロロトリエトキシシランとした後、引き続いて、ジエチルアミンとクロロトリエトキシシランを当量反応させて合成することができる。この時、同時にビス(ジエチルアミノ)ジエトキシシラン及びトリス(ジエチルアミノ)エトキシシラン、ヘキサエトキシジシロキサンが副生することもある。

[0074] 第3の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分

本発明に係る第3の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分において、化35で示されるトリアルコキシハロシランと化36で示されるジアルキルアミンとの反応混合物成分は、単離精製することなく用いることができる。例えば、 $\text{XS i(OR}^1)_3$ と $\text{R}^2\text{R}^3\text{NH}$ との反応混合物をろ過せずに、副生成物である $\text{R}^2\text{R}^3\text{NH-HCl}$ を含有させたまま重合に用いることができる。また、 $\text{XS i(OR}^1)_3$ と $\text{R}^2\text{R}^3\text{NH}$ は、重合槽内に添加さ

れ混合された反応物を、(C)成分として用いてもよい。

- [0075] 化35で示されるトリアルコキシハロシランにおいて、 $R^1$ は炭素数1〜6、好ましくは2〜6の炭化水素基であり、炭素数1〜6の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基などが挙げられる。具体例としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基などが挙げられる。特に好ましくはエチル基である。
- [0076] 化35で示されるトリアルコキシハロシランにおいて、Xは、ハロゲンであり、クロルが好ましい。化35で示されるトリアルコキシハロシランの具体例としては、クロルトリエトキシシラン、クロルトリメトキシシラン、クロルトリ*n*-プロポキシシランなどが挙げられる。
- [0077] 化36で示されるジアルキルアミンにおいて、 $R^2$ 又は $R^3$ は炭素数1〜12の炭化水素基であり、炭素数1〜12の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基などが挙げられる。具体例としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基などが挙げられる。特に好ましくはエチル基である。化36で示されるジアルキルアミンの具体例としては、ジエチルアミンなどが挙げられる。

[0078]  $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒

またさらに、本発明は、上記第1乃至第3の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重要用触媒の触媒成分が含まれたことを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒であり、また[A]マグネシウム、チタン、ハロゲン元素及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、[B]有機アルミニウム化合物成分、[C]上記第1乃至第3の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重要用触媒の触媒成分からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒である。

- [0079] 本発明において、成分[A]としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする固体触媒成分を用いる。成分[A]の固体触媒成分の製造方法は特に限定されず、例えば、特開昭54-94590号公報、特開昭5-55405号公報、特開昭56-45909号公報、特開昭56-163102号公報、特開昭57-63310号公報、特開昭57-115408号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭58-83016号公報、特開昭58-138707号公報、特開昭59-149905号公報、特開昭60-23404

号公報、特開昭60-32805号公報、特開昭61-18330号公報、特開昭61-55104号公報、特開昭63-3010号公報、特開平1-315406号公報、特開平2-77413号公報、特開平2-117905号公報などに提案されている方法が採用できる。

- [0080] 固体触媒成分[A]の代表的な製造方法として、(1)マグネシウム化合物、電子供与体、ハロゲン化チタン化合物を共粉砕、あるいは溶媒中で分散、溶解により接触させて調製する方法、(2)トルエン等の溶媒にマグネシウム化合物及び電子供与体を溶解し、この溶液にハロゲン化チタン化合物を添加、反応させて触媒固体を析出させる方法などが挙げられる。
- [0081] 固体触媒成分[A]の調製に使用できるマグネシウム化合物としては、ハロゲン化マグネシウム、ジアルコキシマグネシウムが挙げられる。ハロゲン化マグネシウムとしては具体的に塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、フッ化マグネシウムが挙げられ、特に塩化マグネシウムが好ましい。ジアルコキシマグネシウムとしては具体的に、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジ $n$ -プロポキシマグネシウム、ジ $n$ -ブトキシマグネシウム、エトキシメトキシマグネシウム、エトキシ $n$ -プロポキシマグネシウム、ブトキシエトキシマグネシウム等が挙げられ、特にジエトキシマグネシウム、ジ $n$ -ブトキシマグネシウムが好ましい。また、これらのジアルコキシマグネシウムは、金属マグネシウムをハロゲンあるいはハロゲン含有金属化合物の存在下にアルコールと反応させて調製したものでも良い。前記のジアルコキシマグネシウムは、単独で用いても良いし、2種類以上併用しても良い。
- [0082] 固体触媒成分[A]の調製に用いるジアルコキシマグネシウムの形状としては、顆粒状、粉末状であり、不定形あるいは球形のものを用いることができる。例えば球形のジアルコキシマグネシウムを用いた場合、モルフォロジーが良好で、しかも粒径分布の狭い $\alpha$ -オレフィン単独重合体、あるいは他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体パウダーが得られるため、パウダー流動性が良く、製造時に、ホッパーやライン閉塞等の問題の解消に繋がる。
- [0083] 固体触媒成分[A]の調製に使用できるハロゲン化チタン化合物の具体例としては、テトラクロロチタン、テトラブロモチタンのテトラハライドチタンや、トリクロロメトキシチタン、トリクロロエトキシチタン、トリクロロプロポキシチタン、トリクロロブトキシチタン、トリ

ブロモメキシチタン、トリブロモエトキシチタン、トリブロモプロポキシチタン、トリブロモブトキシチタン等のトリハライドアルコキシチタンや、ジクロロジメキシチタン、ジクロロジエトキシチタン、ジクロロジプロポキシチタン、ジクロロジブトキシチタン等のジハライドジアルコキシチタンや、クロロトリメキシチタン、クロロトリエトキシチタン、クロロトリプロポキシチタン、クロロトリブトキシチタン等のハライドトリアルコキシチタンを挙げることができる。特に、テトラクロロチタンが好ましい。これらのハロゲン化チタン化合物は単独で使用しても良いし、2種類以上併用しても良い。

- [0084] 固体触媒成分[A]の調製に使用する電子供与体としては、ルイス塩基性の化合物であり、好ましくは芳香族ジエステル、好ましくは、オルトフタル酸ジエステルである。オルトフタル酸ジエステルの具体例としては、オルトフタル酸ジメチル、オルトフタル酸エチルメチル、オルトフタル酸ジエチル、オルトフタル酸エチル $n$ -プロピル、オルトフタル酸ジ $n$ -プロピル、オルトフタル酸 $n$ -ブチル $n$ -プロピル、オルトフタル酸 $n$ -ブチルエチル、オルトフタル酸イソブチルエチル、オルトフタル酸ジ $n$ -ブチル、オルトフタル酸ジイソブチル、オルトフタル酸ジ $n$ -ペンチル、オルトフタル酸ジイソペンチル、オルトフタル酸ジ $n$ -ヘキシル、オルトフタル酸ビス2-エチルヘキシル、オルトフタル酸ジ $n$ -ヘプチル、オルトフタル酸ジ $n$ -オクチルなどが挙げられ、オルトフタル酸ジエチル、オルトフタル酸ジ $n$ -プロピル、オルトフタル酸ジ $n$ -ブチル、オルトフタル酸ジイソブチル、オルトフタル酸ジ $n$ -ヘプチル、オルトフタル酸ビス2-エチルヘキシル、オルトフタル酸ジ $n$ -オクチルが特に好ましい。これらのオルトフタル酸ジエステルは単独で用いても良いし、2種類以上併用しても良い。

- [0085] また、電子供与体として、特開平3-706号公報、特開平3-62805号公報、特開平4-270705号公報、特開平6-25332号公報に示されているような2個以上のエーテル基を有する化合物も好ましく用いることができる。さらには、電子供与体として、再公表WO00/39171に示されているような炭素数2-8の直鎖状あるいは分岐鎖状アルキル基を有するマレイン酸ジエステルを用いても良い。これらのマレイン酸ジエステルの中では特にマレイン酸ジ $n$ -ブチルが好ましい。

- [0086] 本発明の有機アルミニウム化合物成分[B]としては、アルキルアルミニウム又はジエチルアルミニウムクロライドの様なアルキルアルミニウムハライドなどが使用できるが

、アルキルアルミニウムが好ましく、具体的にはトリアルキルアルミニウムであり、具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ $n$ -プロピルアルミニウム、トリ $n$ -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ $n$ -ヘキシルアルミニウム、トリ $n$ -オクチルアルミニウムなどが挙げられる。この中でも特にトリエチルアルミニウムが好ましい。前記有機アルミニウム化合物は単独で使用しても良いが、2種類以上の混合物としても使用することができる。また、アルキルアルミニウムと水との反応によって得られるポリアルミノキサンも同様に使用することができる。

- [0087]  $\alpha$ -オレフィンの重合触媒として有機アルミニウム化合物成分[B]の使用量は、固体触媒成分[A]のチタンに対するモル比(Al/Ti)で、0.1～2000、好ましくは50～1000である。
- [0088] 本発明においては、上記の[A]及び[B]に、成分[C]として、前記該式(1)で表わされる有機ケイ素化合物と前記該式(2)で表わされる有機ケイ素化合物との混合物を加えた触媒系で $\alpha$ -オレフィンを重合又は共重合する。
- [0089] 成分[C]の使用量は成分[B]のアルミニウムに対するモル比(Si/Al)で0.001～10、好ましくは0.005～5、特に好ましくは、0.01～1である。
- [0090] 本発明における $\alpha$ -オレフィンの重合法としては、プロパン、 $n$ -ブタン、 $n$ -ペンタン、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -ヘプタン、 $n$ -オクタンなどの無極性溶媒を使用するスラリー重合法、モノマーを気体状態で触媒と接触して重合を行う気相重合法、あるいは液化状態のモノマーを溶媒としてその中で重合させるバルク重合法などが採用できる。また、前記重合法において、連続重合、バッチ重合のいずれで行っても良く、重合反応を単段で行っても良いし、上記重合法を組み合わせ多段で行っても良い。
- [0091]  $\alpha$ -オレフィンの重合  
さらに、本発明は、前記触媒の存在下に $\alpha$ -オレフィンを重合又は共重合することを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法である。
- [0092] 上記重合法において、重合圧力は0.1～20MPa、好ましくは0.5～6MPa、重合温度は10～150℃、好ましくは30～100℃、特に好ましくは60～90℃である。重合時間は通常0.1～10時間、好ましくは0.5～7時間である。第3の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分を触媒成分[C]として用いる場合、化35で示さ

れるトリアルコキシハロシランと化36で示されるジアルキルアミンを反応混合させた後、有機アルミニウム化合物成分[B]を接触させることが好ましい。

- [0093] また、本発明では、エチレンあるいは $\alpha$ -オレフィンの前記の各種重合方法に従って予備重合してから、 $\alpha$ -オレフィンの本重合を行うことが好ましい。予備重合の効果としては、重合活性の向上、重合体の立体規則性の向上、重合体のモルフォロジーの安定化などが挙げられる。あらかじめ触媒固体成分[A]と有機アルミニウム化合物成分[B]及び成分[C]とを接触処理し、限定された量のエチレンあるいは $\alpha$ -オレフィンを重合することにより予備重合処理固体を調製することができる。また、場合によっては、エチレンあるいは $\alpha$ -オレフィンを重合せずに触媒固体成分[A]と有機アルミニウム成分[B]及び成分[C]とを接触処理した予備処理固体を調製することができる。
- [0094] 本発明の接触処理としては、成分[A]、成分[B]、成分[C]を混合し、通常、0～100℃で0.1～10時間反応する。各成分の混合順序は、特に限定されないが、通常、成分[A]、成分[B]、成分[C]の順が好ましい。接触処理した後に、*n*-ヘプタンなどの不活性炭化水素溶媒で固体を洗浄、ろ過、分離して、予備重合あるいは本重合の触媒固体成分として用いる。
- [0095] 本発明における予備重合は、気相重合法、スラリー重合法、バルク重合法などで行うことができる。予備重合において得られた固体は分離してから本重合に用いる、あるいは、分離せずに本重合を続けて行うことができる。
- [0096] 予備重合時間は通常、0.1～10時間であり、触媒固体成分1g当たり0.1～100gの予備重合体が生成するまで予備重合を続けることが好ましい。触媒固体成分1g当たり0.1g未満であると本重合活性が充分でなく、触媒残渣が多くなり、また $\alpha$ -オレフィン重合体の立体規則性も充分でない。また、100gをこえると、重合活性及び $\alpha$ -オレフィン重合体の結晶性が低下する場合がある。予備重合温度は、0～100℃、好ましくは10～70℃で各触媒成分の存在下に行う。50℃をこえるような高い温度で予備重合を行う場合は、エチレンあるいは $\alpha$ -オレフィン濃度を小さくするか、重合時間を短くすることが好ましい。そうでないと触媒固体成分1g当たり0.1～100gの予備重合体の生成を制御することが困難であり、また、本重合で重合活性が低下したり、得

られる $\alpha$ -オレフィン重合体の結晶性が低下したりする。

- [0097] 予備重合時の有機アルミニウム化合物成分[B]の使用量は、通常、触媒固体成分[A]のチタンに対してAl/Tiモル比で0.5〜1000、好ましくは1〜100である。成分[C]ジエチルアミノトリエトキシシランの使用量は、通常、成分[B]のアルミニウムに対してSi/Alモル比で0.01〜5、好ましくは0.05〜1である。また予備重合時に、必要に応じて水素を共存させることができる。
- [0098] 本発明においては、水素などの連鎖移動剤を使用することができる。所望の立体規則性、融点及び分子量を有する $\alpha$ -オレフィン重合体を製造するための水素の使用量は、重合方法及び重合条件によって、適宜決定することができるが、通常、水素分圧0.05〜3の範囲である。
- [0099] 本発明において、 $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1、1-オクテンなどを挙げることができる。本発明ではフィルムのヒートシール温度を下げるため、融点を下げたり、フィルムの透明性を高めるなどの目的で $\alpha$ -オレフィンの重合において他の $\alpha$ -オレフィンと共重合することもできる。
- [0100] また、 $\alpha$ -オレフィン重合体からの成形品の低温衝撃強度を高めるために上記 $\alpha$ -オレフィンの単独重合、あるいは他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合の後に、更に2種類以上の $\alpha$ -オレフィンを共重合するいわゆるブロック共重合体の製造も行うことができる。
- [0101] エチレン-プロピレンブロック共重合体を製造する場合においては、具体的には、第1工程でプロピレンの単独重合あるいはエチレンとプロピレンの共重合を行い、引き続き、第2工程でエチレンとプロピレンを共重合することが好ましい。更に、第1工程、第2工程ともに多段重合を行っても良い。第1工程で得られるポリプロピレンのメルトフローレイトの範囲は0.1〜2000、好ましくは30〜1000、特に好ましくは100〜700である。また、第1工程で得られるポリプロピレンの立体規則性はメソペンダット分率(mmmm)で97.5%以上、好ましくは98.0%以上、特に好ましくは98.2%以上である。第2工程で生成するエチレンとプロピレンの共重合体の割合(ブロック率=(エチレンとプロピレンの共重合体生成量/全ポリマー量)×100)の範囲は1〜50w

t%、好ましくは5〜35wt%である。

[0102] 本発明における触媒系は、水素レスポンスが良好で、重合活性が高く、しかも得られる $\alpha$ -オレフィン重合体の立体規則性が高く、熔融流動性が良い。

[0103] 本発明で得られる $\alpha$ -オレフィン重合体は、立体規則性が高いため、射出成形体の剛性、耐熱性、引張り強度などの機械物性に優れるため、射出成形体の薄肉化に有益である。また、熔融流動性が良いため、射出成型サイクルの短縮、射出成型体のフローマークに代表される成形体の外観不良の解消がはかれる。さらには他の $\alpha$ -オレフィンとのブロック共重合体にするにより耐衝撃性を付与することができ、熔融流動性が良く、剛性と耐衝撃性のバランスに優れた $\alpha$ -オレフィン重合体を得ることができる。本発明で得られる $\alpha$ -オレフィン重合体は、単独で用いるだけではなく、コンパウンド用材として、他のプラスチック、エラストマーとのブレンド、更にグラスファイバー、タルクなどの無機、有機フィラーの強化剤、その他結晶核剤を混合使用でき、特に限定されないが自動車、家電などの構造材料として優れた性能を発揮できる。

#### 実施例 1

[0104] 市販の $\text{Si}(\text{OEt})_4$  0.145molと $\text{EtOH}$  0.020molをあらかじめ内部を窒素雰囲気にした100mlのフラスコに入れ、室温で攪拌しながら $\text{SiCl}_4$  0.050molを滴下した。 $\text{EtOH}$ を反応に用いた場合、 $\text{SiCl}_4$ と反応し、形式的に $4\text{EtOH} + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Si}(\text{OEt})_4 + 4\text{HCl}$ に従って、系中で $\text{Si}(\text{OEt})_4$ と $\text{HCl}$ が発生する。この式による物質変換を基に、実質的な原料組成を計算すると、 $\text{SiCl}_4 : \text{Si}(\text{OEt})_4 = 1 : 3.33$ 、触媒量は10モル%となる。終夜放置後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ が仕込みのSi基準で86%生成していた。別途あらかじめ内部を窒素雰囲気にした1000mlのフラスコ中にジエチルアミン80mlと脱水ヘプタン500mlを入れ、この溶液に得られた反応混合物を滴下し、室温で2時間攪拌後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、仕込みのSi基準で $\text{Et}_2\text{NSi}(\text{OEt})_3$ が75%生成していた。

[0105] (参考例1)

市販の $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$  (ガスクロマトグラフィー純度96%) 0.050molとジエチルアミン0.050molをトリエチルアミン0.10molの存在下100mlのヘプタン中室温で終夜反



応させたところ、目的のトリエトキシ(ジエチルアミノ)シランを93%とテトラエトキシシランを6%含む混合物が生成していることをガスクロマトグラフィーで確認した。

- [0106] 実施例1及びその参考例1の結果より、連続反応の2工程目のアミノ化反応は、ガスクロマトグラフィー分析の精度などを勘案して、 $93 \pm 3\%$ 程度で進行すると判断できる。実質的に連続反応の第一工程の収率が、全体としての収率を左右する大きな要因となるのは明らかである。よって以下の実施例2乃至8においては、連続反応の第一工程、すなわちトリアルコキシハロシランの製造について記述する。

### 実施例 2

- [0107] 市販の $\text{Si}(\text{OEt})_4$  0.150molと $\text{EtOH}$  0.020molをあらかじめ内部を窒素雰囲気にした100mlのフラスコに入れ、室温で攪拌しながら $\text{SiCl}_4$  0.050molを滴下した。実質的原料組成は $\text{SiCl}_4 : \text{Si}(\text{OEt})_4 = 1 : 3.44$ 、触媒量は10モル%となる。終夜放置後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、仕込みのSi基準で $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ が82%生成し、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ が11%残存していた。

### 実施例 3

- [0108] 実施例2の $\text{Si}(\text{OEt})_4$  0.150molのかわりに $\text{Si}(\text{OEt})_4$  0.170mol使用した以外は同様に反応させた。実質的原料組成は $\text{SiCl}_4 : \text{Si}(\text{OEt})_4 = 1 : 3.89$ 、触媒量は9モル%となる。生成物分析の結果、仕込みのSi基準で $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ が77%生成し、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ が19%残存していた。

### 実施例 4

- [0109] 実施例2の $\text{Si}(\text{OEt})_4$  0.150molのかわりに $\text{Si}(\text{OEt})_4$  0.155mol使用した以外は同様に反応させた。実質的原料組成は $\text{SiCl}_4 : \text{Si}(\text{OEt})_4 = 1 : 3.56$ 、触媒量は10モル%となる。生成物分析の結果仕込みのSi基準で、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ が79%生成し、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ が12%残存していた。

### 実施例 5

- [0110] 実施例2の $\text{Si}(\text{OEt})_4$  0.150molのかわりに $\text{Si}(\text{OEt})_4$  0.140mol使用した以外は同様に反応させた。実質的原料組成は $\text{SiCl}_4 : \text{Si}(\text{OEt})_4 = 1 : 3.22$ 、触媒量は11モル%となる。生成物分析の結果仕込みのSi基準で、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ が81%生成し

、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$  が13%残存していた。

#### 実施例 6

- [0111] 実施例2の $\text{Si}(\text{OEt})_4$  0.150molのかわりに $\text{Si}(\text{OEt})_4$  0.135mol使用した以外は同様に反応させた。実質的原料組成は $\text{SiCl}_4:\text{Si}(\text{OEt})_4=1:3.11$ 、触媒量は11モル%となる。生成物分析の結果仕込みのSi基準で、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$  が85%生成し、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$  が10%残存していた。

#### 実施例 7

- [0112] 実施例2の $\text{Si}(\text{OEt})_4$  0.150molのかわりに $\text{Si}(\text{OEt})_4$  0.130mol使用した以外は同様に反応させた。実質的原料組成は $\text{SiCl}_4:\text{Si}(\text{OEt})_4=1:3.00$ 、触媒量は11モル%となる。生成物分析の結果仕込みのSi基準で、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$  が84%生成し、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$  が11%残存していた。

#### 実施例 8

- [0113] 実施例2の $\text{Si}(\text{OEt})_4$  0.150molのかわりに $\text{Si}(\text{OEt})_4$  0.115mol使用した以外は同様に反応させた。実質的原料組成は $\text{SiCl}_4:\text{Si}(\text{OEt})_4=1:2.67$ 、触媒量は12モル%となる。生成物分析の結果仕込みのSi基準で、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$  が75%生成し、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$  が7%残存していた。

#### 比較例1

- [0114] 市販の $\text{Si}(\text{OEt})_4$  0.167molとトリフルオロ酢酸 0.020molをあらかじめ内部を窒素雰囲気にした100mlのフラスコに入れ、室温で攪拌しながら $\text{SiCl}_4$  0.050molを滴下した。原料組成は $\text{SiCl}_4:\text{Si}(\text{OEt})_4=1:3.33$ 、触媒量は9モル%となる。終夜放置後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると仕込みのSi基準で、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$  が73%生成し、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$  が16%残存していた。

#### 比較例2

- [0115] 比較例1のトリフルオロ酢酸 0.020molのかわりに酢酸 0.020mol用いた以外は同様に反応させた。終夜放置後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると仕込みのSi基準で、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$  が61%生成し、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$  が20%残存していた。

#### 比較例3

- [0116] 比較例1のトリフルオロ酢酸 0.020molのかわりに硫酸担持シリカ（硫酸量として 0.010mol）を用いた以外は同様に反応させた。終夜放置後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると仕込みのSi基準で、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$  が27%生成し、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$  が18%残存していた。

#### 実施例 9

- [0117] 窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた500mlの四つ口フラスコにテトラエトキシシラン139.9g(0.669mol)とエタノール9.2g(Si総量に対して21mol%)(0.20mol)を仕込み、水冷下、窒素雰囲気下にテトラクロロシラン46.5g(0.274mol)を10分間で滴下した。滴下終了後、25℃で2時間攪拌し、反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、クロロトリエトキシシランが0.839mol生成していた。数2によって仕込みのSi基準を求めたところ、89.0%の収率である。

- [0118] [数2]

$$\text{Si 基準の収率 (mol\%)} = \frac{\text{生成クロロトリエトキシシラン (mol)}}{\text{仕込みテトラエトキシシラン (mol)} + \text{仕込みテトラクロロシラン (mol)}}$$

- [0119] 次に攪拌機、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた3Lの四つ口フラスコにジエチルアミン570g(7.79mol)を仕込み、水冷下、窒素雰囲気中で前記の反応混合物を攪拌しながら30分間で滴下した。この間、内温は25〜30℃に保った。滴下終了後、2時間攪拌した後、n-ヘプタンを1L加え、さらに10分間攪拌した。反応液は加圧ろ過し、減圧濃縮後、理論段10段のオールダーショー蒸留塔で4トールの減圧下62〜63℃で蒸留した結果、144.3g(0.613mol)のジエチルアミノトリエトキシシランを得た。数3によって仕込みのSi基準を求めたところ、65.0%の収率である。

- [0120] [数3]

$$\text{Si 基準の収率 (mol\%)} = \frac{\text{取得ジエチルアミノトリエトキシシラン (mol)}}{\text{仕込みテトラエトキシシラン (mol)} + \text{仕込みテトラクロロシラン (mol)}}$$

#### 比較例4

- [0121] エタノール2.4g(Si総量に対して5.5mol%)(0.052mol)を使用した以外は実

施例9と同様に反応し、同様の操作を行った。その結果、第一工程の反応ではクロロトリエトキシシランの仕込みのSi基準での収率は14.4%であり、第二工程の反応後の蒸留によるジエチルアミノトリエトキシシランの取得収率は仕込みのSi基準で8.6%であった。

#### 比較例5

- [0122] 反応時間を24hrにした以外は比較例4と同様に反応し、同様の操作を行った。その結果、第一工程の反応ではクロロトリエトキシシランの仕込みのSi基準での収率は72.3%であり、第二工程の反応後の蒸留によるジエチルアミノトリエトキシシランの取得収率は仕込みのSi基準で52.2%であった。

#### 実施例 10

- [0123] エタノール7.0g(Si総量に対して16mol%)(0.15mol)を使用した以外は実施例9と同様に反応し、同様の操作を行った。その結果、第一工程の反応ではクロロトリエトキシシランの仕込みのSi基準での収率は87.5%であり、第二工程の反応後の蒸留によるジエチルアミノトリエトキシシランの取得収率は仕込みのSi基準で63.9%であった。

#### 実施例 11

- [0124] エタノール4.6g(Si総量に対して11mol%)(0.10mol)を使用し、第一工程の反応温度を40℃にした以外は実施例9と同様に反応し、同様の操作を行った。その結果、第一工程の反応ではクロロトリエトキシシランの仕込みのSi基準での収率は78.2%であり、第二工程の反応後の蒸留によるジエチルアミノトリエトキシシランの取得収率は仕込みのSi基準で57.3%であった。

#### 実施例 12

- [0125] 市販の $\text{SiCl}_4$  0.145molをあらかじめ内部を窒素雰囲気にした100mlのフラスコに入れ、氷浴で2℃程度まで冷却し、良く攪拌しながらEtOH 0.440molをマイクロフィーダーを用いて1時間かけて $\text{SiCl}_4$ 中に注入した。この場合のEtOH/ $\text{SiCl}_4$ モル比は3.0になる。注入中反応温度は徐々に低下し、-20℃に至った。そのまま3時間攪拌し、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、仕込みのSi基準でClS

$i(\text{OEt})_3$  が87%生成していた。別途あらかじめ内部を窒素雰囲気にした1000mlのフラスコ中にジエチルアミン125mlを入れ、この溶液に得られた反応混合物を滴下し、室温で3時間攪拌後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、仕込みのSi基準で $\text{Et}_2\text{NSi}(\text{OEt})_3$  が79%生成していた。

- [0126] 実施例12及び実施例1の参考例の結果より、実施例1と同様に実質的に連続反応の第一工程目の収率が、全体としての収率を左右する大きな要因となるのは明らかである。よって以下の参考例では、連続反応の第一工程、すなわちトリアルコキシハロシランの製造方法について記述する。

### 実施例 13

- [0127]  $\text{EtOH}/\text{SiCl}_4$  モル比を3.4にして、実施例12と同様の操作で $\text{SiCl}_4$  と $\text{EtOH}$ の反応を行い、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$  は57%生成していた。

### 実施例 14

- [0128]  $\text{EtOH}/\text{SiCl}_4$  モル比を3.3にして、実施例12と同様の操作で $\text{SiCl}_4$  と $\text{EtOH}$ の反応を行い、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$  は67%生成していた。

### 実施例 15

- [0129]  $\text{EtOH}/\text{SiCl}_4$  モル比を3.2にして、実施例12と同様の操作で $\text{SiCl}_4$  と $\text{EtOH}$ の反応を行い、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$  は77%生成していた。

### 実施例 16

- [0130]  $\text{EtOH}/\text{SiCl}_4$  モル比を3.1にして、実施例12と同様の操作で $\text{SiCl}_4$  と $\text{EtOH}$ の反応を行い、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$  は86%生成していた。

### 実施例 17

- [0131]  $\text{EtOH}/\text{SiCl}_4$  モル比を3.05にして、実施例12と同様の操作で $\text{SiCl}_4$  と $\text{EtOH}$ の反応を行い、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$  は87%

生成していた。

#### 実施例 18

- [0132] EtOH/SiCl<sub>4</sub> モル比を2.95にして、実施例12と同様の操作でSiCl<sub>4</sub>とEtOHの反応を行い、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、ClSi(OEt)<sub>3</sub>は87%生成していた。

#### 実施例 19

- [0133] EtOH/SiCl<sub>4</sub> モル比を2.9にして、実施例12と同様の操作でSiCl<sub>4</sub>とEtOHの反応を行い、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、ClSi(OEt)<sub>3</sub>は90%生成していた。

#### 実施例 20

- [0134] EtOH/SiCl<sub>4</sub> モル比を2.0にして、実施例12と同様の操作でSiCl<sub>4</sub>とEtOHの反応を行い、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、ClSi(OEt)<sub>3</sub>は88%生成していた。

#### 実施例 21

- [0135] 以下に本発明に係る $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の実施例を説明する。但し、本発明は以下の実施例の記載により何ら制限されるものではない。なお、実施例21乃至26において、重合活性とは、固体触媒1g当たり、重合時間1時間で得られた $\alpha$ -オレフィン重合体の収量(g)を表す。H. Iとは $\alpha$ -オレフィン重合体を沸騰n-ヘプタンで6時間抽出試験を行った時の割合(不溶分重合体の重量/仕込み重合体の重量 $\times$ 100)を示す。メルトフローレイト(MFR)は、ASTM-D1238に準拠して測定した。230°C、2.16Kgの加重下で10分間の熔融重合体の重量(g)を表す。メルトフローレイトは水素レスポンスの指標として用いた。即ち、同一水素濃度における $\alpha$ -オレフィン重合条件下において、その数値が高ければ水素レスポンスが高く、低ければ水素レスポンスが低いとした。 $\alpha$ -オレフィン重合体の立体規則性の指標であるマイクロタクティシティーを調べたメソペンタッド分率(mmmm)%は、プロピレン重合体においてMacromolecules 8, 687(1975)に基づいて帰属した<sup>13</sup>C-NMRスペクトルのピーク強度比より算出した。<sup>13</sup>C-NMRスペクトルは、日本電子製 EX-

400の装置を用い、TMSを基準とし、温度130℃、*o*-ジクロロベンゼン溶媒を用い、スキャン回数を8000回で測定した。

[0136] 有機ケイ素化合物である成分[C]は、以下に示す通りに合成した。まず、十分に窒素置換したマグネットシール攪拌機及び滴下ロートを備えた容量1Lの4つ口フラスコに、テトラクロロシラン0.14mol、テトラエトキシシラン0.34mol、トリフルオロ酢酸0.022molを順次導入し、室温下で3時間反応後、更に60℃にて7時間反応させた。その後引き続いて、あらかじめ滴下ロートに導入しておいたジエチルアミン1.92molを滴下した。滴下終了後、室温にて9時間反応を行った。反応終了後、反応液を一部採取して、ガスクロマトグラフィーで目的物が生成しているのを確認した後に、窒素雰囲気下、G3ガラスフィルターを備えた容器にフラスコ内の反応液を全て移液し、0.01MPaの低圧窒素で加圧ろ過を行った。更に、ろ残であるジエチルアミンの塩酸塩を*n*-ヘプタンでろ液中に目的物が確認できなくなるまで洗浄、ろ過を繰り返した。ろ液ならびにろ残洗浄混合液は減圧下、濃縮して*n*-ヘプタン等の溶媒成分を留去し、目的物を回収した。目的物の外観は無色透明の液体で、沸点は58.0℃/5mmHgであった。

[0137] 成分[C]の純度はガスクロマトグラフィーのピーク面積比より検量線を用いて求めた重量%で表す。ガスクロマトグラフィーの装置はGC-14A (Shimadzu社製)を用い、検出器は水素炎イオン検出器を用いた。カラムはG-100、20m、内径1.2mm、膜厚2 $\mu$ m (ジーエルサイエンス社製)を用いた。インジェクション温度及びディテクター温度は280℃で、昇温条件としては、初期カラム温度を70℃で10分間保持した後、16℃/minの速度で260℃まで昇温し、その後260℃で10分間保持した。

[0138] 上記の条件でガスクロマトグラフィー分析を行った結果、生成物の組成はジエチルアミノトリエトキシシランが91.5重量%、ジエチルアミンが0.1重量%、テトラエトキシシランが1.6重量%、ジエチルアミノジエトキシメトキシシランが1.1重量%、ビス(ジエチルアミノ)ジエトキシシランが5.2重量%、ヘキサエトキシジシロキサンが0.5重量%であった。生成物の同定はガスマスクロマトグラフィーで行ったので、そのマススペクトルを図2〜7に示す。

[0139] プロピレンの重合の際に用いた固体触媒成分[A]は、市販の東邦キャタリスト社製

THC-JC型を使用した。Ti含有量は、1.7wt%であった。

- [0140] プロピレンの重合は、攪拌機付の内容積2Lのステンレス製オートクレーブを用いて行った。まず、オートクレーブ内部を窒素で十分に置換した後、触媒固体成分[A]のn-ヘプタンスラリーをチタン原子換算で0.0025mmol及び有機アルミニウム化合物成分[B]としてトリエチルアルミニウム2mmol、有機ケイ素化合物成分[C]として前記で得られた純度91.5重量%のジエチルアミノトリエトキシシラン0.36mmol入れ、次いで0.4MPaの水素、液化プロピレン1.2Lを順次導入した。オートクレーブ内を10℃に冷却し、10分間予備重合した。引き続き、オートクレーブ内を70℃に昇温し、更に70℃で1時間、重合を行った。この時の重合圧力は3.8MPaであった。重合終了後、未反応プロピレンガスを放出し、重合体を60℃で20時間減圧乾燥して、白色の粉末状ポリプロピレンを得た。結果を表1に示した。

#### 実施例 22

- [0141] 有機ケイ素化合物成分[C]は、以下に示す通りに合成した。まず、十分に窒素置換した滴下ロートを備えた容量100mlの3つ口フラスコに、ジエチルアミン30mlを導入し、あらかじめ滴下ロートに導入しておいたジクロロジエトキシシラン0.015molを室温下で滴下した。滴下終了後、ジエチルアミン30mlを追加し、室温にて4時間反応を行った。反応終了後、反応液を一部採取して、ガスクロマトグラフィーで目的物が生成しているのを確認した後に、窒素雰囲気下、G3ガラスフィルターを備えた容器にフラスコ内の反応液を全て移液し、0.01MPaの低圧窒素で加圧ろ過を行った。更に、ろ液であるジエチルアミンの塩酸塩をジエチルアミンでろ液中に目的物が確認できなくなるまで洗浄、ろ過を繰り返した。ろ液ならびにろ液洗浄混合液は減圧下、濃縮して溶媒成分を留去し、蒸留精製して目的物を回収した。目的物の外観は無色透明の液体で、沸点は109℃/9mmHgであり、ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、生成物の組成は、ビス(ジエチルアミノ)ジエトキシシランが97.7重量%、ジエチルアミンが0.7重量%、ジエチルアミノジエトキシメトキシシランが0.2重量%、ジエチルアミノトリエトキシシランが0.8重量%、ヘキサエトキシジシロキサンが0.6重量%であった。

- [0142] 上記で得られた97.7重量%のビス(ジエチルアミノ)ジエトキシシランと実施例1で



得られた91.5重量%のジエチルアミノトリエトキシシランを1:1の重量比で混合した。この混合物を成分[C]として用いた以外は、実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示す。

#### 比較例6

[0143] 有機ケイ素化合物成分[C]として、シクロヘキシルメチルジメトキシシランを用いた以外は実施例1と同様にプロピレンの重合を行った。結果を表1に示す。

[0144] [表1]

	重合活性	MFR	H.I	mmmm
	g-PP/g-Cat.hr	g/10min	%	%
実施例21	41,400	400	96.8	98.8
実施例22	41,500	533	95.6	98.6
比較例6	42,600	76.5	97	98.2

#### 実施例 23

[0145] プロピレンの重合は以下の通りに実施した。内部を窒素で充分置換したマグネットシール攪拌機付の内容積2Lのステンレス製オートクレーブ内に、有機アルミニウム化合物成分[B]としてトリエチルアルミニウムを2.2mmol、成分[C]として本発明により得られたジエチルアミノトリエトキシシランを0.36mmol、東邦キャタリスト社製THC-JC型の固体触媒成分[A]のn-ヘプタンスラリーをチタン原子換算で $2.5 \times 10^{-3}$ mmolを順次導入し、次いで水素(0.4MPa)、液化プロピレン(1.2L)を導入した。引き続きオートクレーブ内を70℃に昇温し、70℃で1時間重合を行った。この時の重合圧力は3.8MPaであった。重合終了後、未反応プロピレンガスを放出し、重合体を60℃で20時間減圧乾燥して、白色の粉末状ポリプロピレンを得た。重合活性は、42kg/g-Cat. hr、MFRは400g/10min、H. Iは96.2%、mmmmは98.8%であった。

#### 実施例 24

[0146] プロピレンの重合の際に用いた固体触媒成分[A]は、市販の東邦キャタリスト社製THC-JC型を使用した。Ti含有量は、1.7wt%であった。

- [0147] プロピレンの重合は、攪拌機付の内容積2Lのステンレス製オートクレーブを用いて行った。先ず、オートクレーブ内部を窒素で十分に置換した後、触媒固体成分[A]のn-ヘプタンスラリーをチタン原子換算で0.0025mmol、(C)成分としてクロルトリエトキシシラン0.36mmol、ジエチルアミン0.72mmol、及び(B)成分としてトリエチルアルミニウム2mmolを入れ、次いで0.4MPaの水素、液化プロピレン1.2Lを順次導入した。オートクレーブ内を10℃に冷却し、10分間予備重合した。引き続き、オートクレーブ内を70℃に昇温し、更に70℃で1時間、重合を行った。この時の重合圧力は3.8MPaであった。重合終了後、未反応プロピレンガスを放出し、重合体を60℃で20時間減圧乾燥して、白色の粉末状ポリプロピレンを得た。重合活性は、35,800g-PP/g-Ct. hr、MFRは615、H. Iは95.9、メソペンタッド分率(mmmm)は97.9であった。

#### 実施例 25

- [0148] (C)成分としてクロルトリエトキシシランとジエチルアミンを別途混合した反応混合物をろ過したものを用いた以外は、実施例1と同様に行った。重合活性は、41,800g-PP/g-Ct. hr、MFRは400、H. Iは96.6、メソペンタッド分率(mmmm)は98.5であった。

#### 実施例 26

- [0149] (C)成分としてクロルトリエトキシシラン0.36mmolとジエチルアミン0.72mmolと別途混合しろ過した反応混合物をそのまま用いた以外は、実施例2と同様に行った。重合活性は、43,400g-PP/g-Ct. hr、MFRは444、H. Iは96.2、メソペンタッド分率(mmmm)は98.4であった。

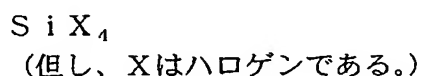
#### 比較例7

- [0150] (B)成分としてクロルトリエトキシシランのみを用い、ジエチルアミンを用いなかった以外は、実施例1と同様に行った。重合活性は、32,900g-PP/g-Ct. hr、MFRは799、H. Iは94.9、メソペンタッド分率(mmmm)は97.6であった。

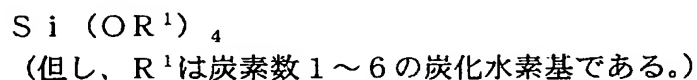
## 請求の範囲

- [1] 化1で示されるで示されるテトラハロシランと化2で示されるテトラアルコキシシランとを該テトラアルコキシシランと同じアルコキシ基からなるアルコール混合下で反応させて化3で示されるトリアルコキシハロシランを得るトリアルコキシハロシランの製造方法であって、前記テトラハロシラン及び前記テトラアルコキシシランのSi総量に対して前記アルコールが5～50mol%であることを特徴とするトリアルコキシハロシランの製造方法。

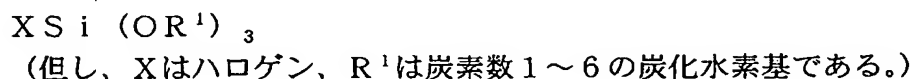
[化1]



[化2]

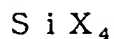


[化3]



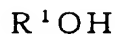
- [2] 前記テトラアルコキシシランの使用モル量は、前記テトラハロシランの使用モル量の3倍よりも多いことを特徴とする請求項1記載のトリアルコキシハロシランの製造方法。
- [3] 前記化1乃至化3で示される化合物のXがクロルであり、R<sup>1</sup>がエチルであることであることを特徴とする請求項1又は2記載のトリアルコキシハロシランの製造方法。
- [4] 化4で示されるテトラハロシランと化5で示されるアルコールとを40℃以下の温度に制御して反応させて化6で示されるトリアルコキシハロシランを得ることを特徴とするトリアルコキシハロシランの製造方法。

[化4]



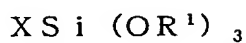
(但し、Xはハロゲンである。)

[化5]



(但し、 $\text{R}^1$ は炭素数1～6の炭化水素基である。)

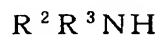
[化6]



(但し、Xはハロゲンであり、 $\text{R}^1$ は炭素数1～6の炭化水素基である。)

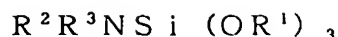
- [5] 前記テトラハロシランと前記アルコールとの反応は、酸触媒の存在下で行うことを特徴とする請求項4記載のトリアルコキシハロシランの製造方法。
- [6] 前記酸触媒が、反応により副生するハロゲン化水素であることを特徴とする請求項5に記載のトリアルコキシハロシランの製造方法。
- [7] 前記化4乃至化6で示される化合物のXがクロルであり、 $\text{R}^1$ がエチルであることであることを特徴とする請求項4乃至6いずれか記載のトリアルコキシハロシランの製造方法。
- [8] 請求項1乃至7のいずれか記載のトリアルコキシハロシランの製造方法を第一工程とし、その後、第一工程により得られたトリアルコキシハロシランに化7で示されるジアルキルアミンを反応させて化8で示されるトリアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランを得る第二工程と、を備えたことを特徴とするトリアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランの製造方法。

[化7]



(但し、 $\text{R}^2$ は炭素数1～12の炭化水素基、 $\text{R}^3$ は炭素数1～12の炭化水素基である。)

[化8]



(但し、 $R^1$ は炭素数1～6の炭化水素基、 $R^2$ は炭素数1～12の炭化水素基、 $R^3$ は炭素数1～12の炭化水素基である。)

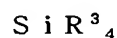
- [9] 前記第一工程で得られた反応混合物を単離精製すること無く、化7で示されるジアルキルアミンと反応させることを特徴とする請求項8記載のトリアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランの製造方法。
- [10] 前記化1乃至化8で示される化合物のXがクロルであり、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ がエチルであることであることを特徴とする請求項8又は9記載のトリアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランの製造方法。
- [11] 化9及び化10で示されるシラン化合物の混合物からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分。

[化9]



(但し、 $R^1$ は炭素数1～6の炭化水素基、 $R^2$ は炭素数1～12の炭化水素基、水素一つと炭素数1～12の炭化水素基一つがN原子上に結合したアミノ基又は炭素数1～12の炭化水素基二つ(二つの炭化水素基は同一であっても異なっても良い。)がN原子上に結合したアミノ基である。)

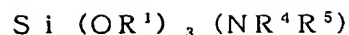
[化10]



(但し、 $R^3$ は炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～12の炭化水素基、水素一つと炭素数1～12の炭化水素基一つがN原子上に結合したアミノ基、炭素数1～12の炭化水素基二つ(二つの炭化水素基は同一であっても異なっても良い。)がN原子上に結合したアミノ基であり、 $R^3$ は同一であっても異なっても良い。但し、化9と化10は同一化合物でない。)

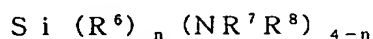
- [12] 化11及び化12で示されるシラン化合物の混合物からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分。

[化11]



(但し、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～6 の炭化水素基を示し、 $\text{R}^4$  は炭素数 1～12 の炭化水素基又は水素を示し、 $\text{R}^5$  は炭素数 1～12 の炭化水素基である。)

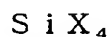
[化12]



(但し、 $\text{R}^6$  は炭素数 1～12 の炭化水素基又は炭素数 1～6 のアルコキシ基であり、 $\text{R}^6$  は同一であっても異なっても良く、 $\text{R}^7$  は炭素数 1～12 の炭化水素基であり、 $\text{R}^8$  は炭素数 1～12 の炭化水素基である。 $n$  は 1～2 又は 4 である。)

[13] 前記化9乃至12で示されるシラン化合物は、化13で示されるで示されるテトラハロシランと化14で示されるテトラアルコキシシランとを反応させて化15で示されるトリアルコキシハロシランとした後化16で示されるジアルキルアミンを反応させることによって得られたものであることを特徴とする請求項11又は12記載の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分。

[化13]



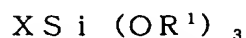
(但し、 $\text{X}$  はハロゲンである。)

[化14]



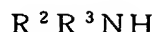
(但し、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～6 の炭化水素基である。)

[化15]



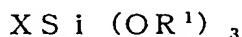
(但し、 $\text{X}$  はハロゲン、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～6 の炭化水素基である。)

[化16]



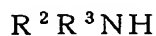
(但し、 $R^2$ は炭素数1～12の炭化水素基であり、 $R^3$ は炭素数1～12の炭化水素基である。)

- [14] ジエチルアミノトリエトキシシラン及びビス(ジエチルアミノ)ジエトキシシランの混合物からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分。
- [15] 請求項11乃至14いずれか記載の触媒成分が含まれたことを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒。
- [16] [A]マグネシウム、チタン、ハロゲン元素及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、[B]有機アルミニウム化合物成分、[C]請求項11乃至14に記載の触媒成分からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒。
- [17] 請求項15又は16記載の触媒の存在下に $\alpha$ -オレフィンを重合又は共重合することを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法。
- [18] 化17で示されるトリアルコキシハロシランと化18で示されるジアルキルアミンとの反応混合物からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分。
- [化17]



(但し、Xはハロゲンであり、 $R^1$ は炭素数1～6の炭化水素基である。)

[化18]



(但し、 $R^2$ は炭素数1～12の炭化水素基であり、 $R^3$ は炭素数1～12の炭化水素基である。)

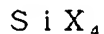
- [19] 請求項18記載の触媒成分が含まれたことを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒。
- [20] [A]マグネシウム、チタン、ハロゲン元素及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、[B]有機アルミニウム化合物成分、[C]請求項18記載の触媒成分からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒。

- [21] 前記化17で示されるトリアルコキシハロシランと化18で示されるジアルキルアミンとの反応混合物は、単離精製することなく用いることを特徴とする請求項19乃至20いずれか記載の $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒。
- [22] 請求項19乃至21いずれか記載の触媒の存在下に $\alpha$ -オレフィンを重合又は共重合することを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法。



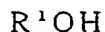
## 補正書の請求の範囲

[2005年3月08日(08.03.05)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲  
8, 11, 12, 13及び18は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(4頁)]



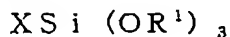
(但し、Xはハロゲンである。)

[化5]



(但し、 $\text{R}^1$ は炭素数1～6の炭化水素基である。)

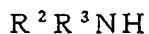
[化6]



(但し、Xはハロゲンであり、 $\text{R}^1$ は炭素数1～6の炭化水素基である。)

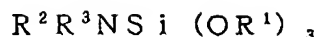
- [5] 前記テトラハロシランと前記アルコールとの反応は、酸触媒の存在下で行うことを特徴とする請求項4記載のトリアルコキシハロシランの製造方法。
- [6] 前記酸触媒が、反応により副生するハロゲン化水素であることを特徴とする請求項5に記載のトリアルコキシハロシランの製造方法。
- [7] 前記化4乃至化6で示される化合物のXがクロルであり、 $\text{R}^1$ がエチルであることであることを特徴とする請求項4乃至6いずれか記載のトリアルコキシハロシランの製造方法。
- [8] (補正後) 請求項1乃至3のいずれか記載のトリアルコキシハロシランの製造方法を第一工程とし、その後、第一工程により得られたトリアルコキシハロシランに化7で示されるジアルキルアミンを反応させて化8で示されるトリアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランを得る第二工程と、を備えたことを特徴とするトリアルコキシ(ジアルキルアミノ)シランの製造方法。

[化7]



(但し、 $\text{R}^2$ は炭素数1～12の炭化水素基、 $\text{R}^3$ は炭素数1～12の炭化水素基である。)

[化8]



(但し、 $R^1$ は炭素数1～6の炭化水素基、 $R^2$ は炭素数1～12の炭化水素基、 $R^3$ は炭素数1～12の炭化水素基である。)

[9] 前記第一工程で得られた反応混合物を単離精製すること無く、化7で示されるジアルキルアミンと反応させることを特徴とする請求項8記載のトリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの製造方法。

[10] 前記化1乃至化8で示される化合物のXがクロルであり、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ がエチルであることであることを特徴とする請求項8又は9記載のトリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの製造方法。

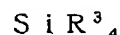
[11] (補正後) 化9及び化10で示されるシラン化合物の混合物からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分。

[化9]



(但し、 $R^1$ は炭素数2～6の炭化水素基、 $R^2$ は水素一つと炭素数1～12の炭化水素基一つがN原子上に結合したアミノ基又は炭素数1～12の炭化水素基二つ（二つの炭化水素基は同一であっても異なっても良い。）がN原子上に結合したアミノ基である。)

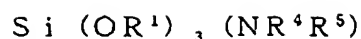
[化10]



(但し、 $R^3$ は炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～12の炭化水素基、水素一つと炭素数1～12の炭化水素基一つがN原子上に結合したアミノ基、炭素数1～12の炭化水素基二つ（二つの炭化水素基は同一であっても異なっても良い。）がN原子上に結合したアミノ基であり、 $R^3$ は同一であっても異なっても良い。但し、化9と化10は同一化合物でない。)

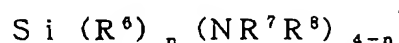
[12] (補正後) 化11及び化12で示されるシラン化合物の混合物からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分。

[化11]



(但し、 $\text{R}^1$  は炭素数 2～6 の炭化水素基を示し、 $\text{R}^4$  は炭素数 1～12 の炭化水素基又は水素を示し、 $\text{R}^5$  は炭素数 1～12 の炭化水素基である。)

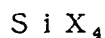
[化 12]



(但し、 $\text{R}^6$  は炭素数 1～12 の炭化水素基又は炭素数 1～6 のアルコキシ基であり、 $\text{R}^6$  は同一であっても異なっても良く、 $\text{R}^7$  は炭素数 1～12 の炭化水素基であり、 $\text{R}^8$  は炭素数 1～12 の炭化水素基である。 $n$  は 1～2 又は 4 である。)

[13] (補正後) 前記化 9 乃至 12 で示されるシラン化合物は、化 13 で示されるで示されるテトラハロシランと化 14 で示されるテトラアルコキシシランとを反応させて化 15 で示されるトリアルコキシハロシランとした後化 16 で示されるジアルキルアミンを反応させることによって得られたものであることを特徴とする請求項 11 又は 12 記載の  $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分。

[化 13]



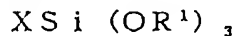
(但し、 $\text{X}$  はハロゲンである。)

[化 14]



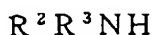
(但し、 $\text{R}^1$  は炭素数 2～6 の炭化水素基である。)

[化 15]



(但し、 $\text{X}$  はハロゲン、 $\text{R}^1$  は炭素数 2～6 の炭化水素基である。)

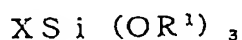
[化 16]



(但し、 $R^2$ は炭素数1～12の炭化水素基であり、 $R^3$ は炭素数1～12の炭化水素基である。)

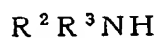
- [14] ジエチルアミノトリエトキシシラン及びビス(ジエチルアミノ)ジエトキシシランの混合物からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分。
- [15] 請求項11乃至14いずれか記載の触媒成分が含まれたことを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒。
- [16] [A] マグネシウム、チタン、ハロゲン元素及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、[B] 有機アルミニウム化合物成分、[C] 請求項11乃至14に記載の触媒成分からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒。
- [17] 請求項15又は16記載の触媒の存在下に $\alpha$ -オレフィンを重合又は共重合することを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法。
- [18] (補正後) 化17で示されるトリアルコキシハロシランと化18で示されるジアルキルアミンとの反応混合物からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒の触媒成分。

[化17]



(但し、Xはハロゲンであり、 $R^1$ は炭素数2～6の炭化水素基である。)

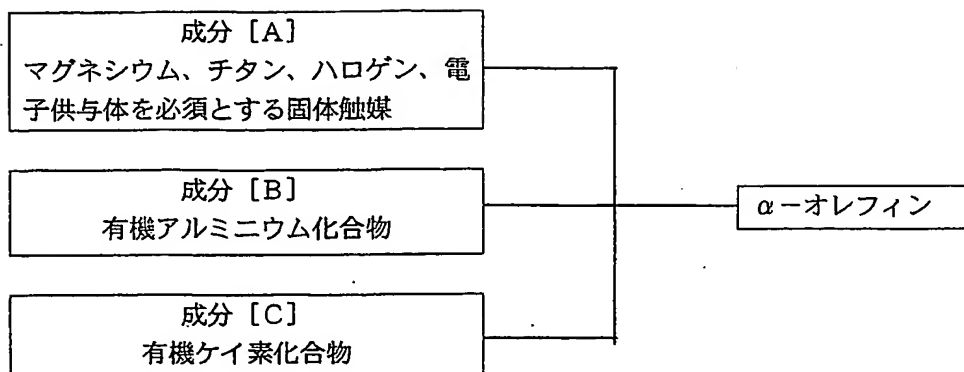
[化18]



(但し、 $R^2$ は炭素数1～12の炭化水素基であり、 $R^3$ は炭素数1～12の炭化水素基である。)

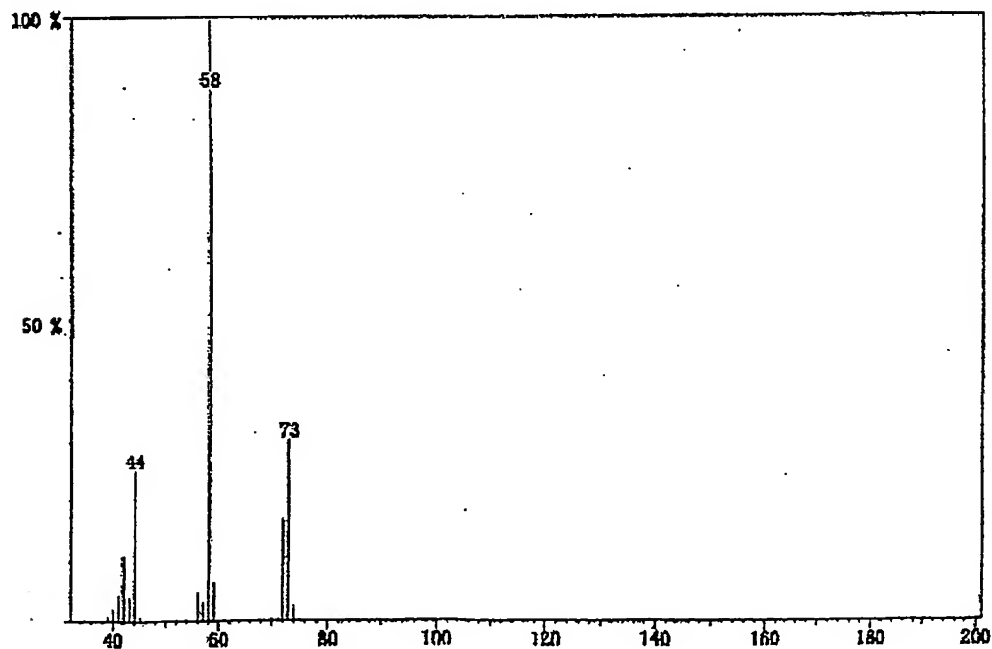
- [19] 請求項18記載の触媒成分が含まれたことを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒。
- [20] [A] マグネシウム、チタン、ハロゲン元素及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、[B] 有機アルミニウム化合物成分、[C] 請求項18記載の触媒成分からなる $\alpha$ -オレフィンの重合又は共重合用触媒。

[図 1]

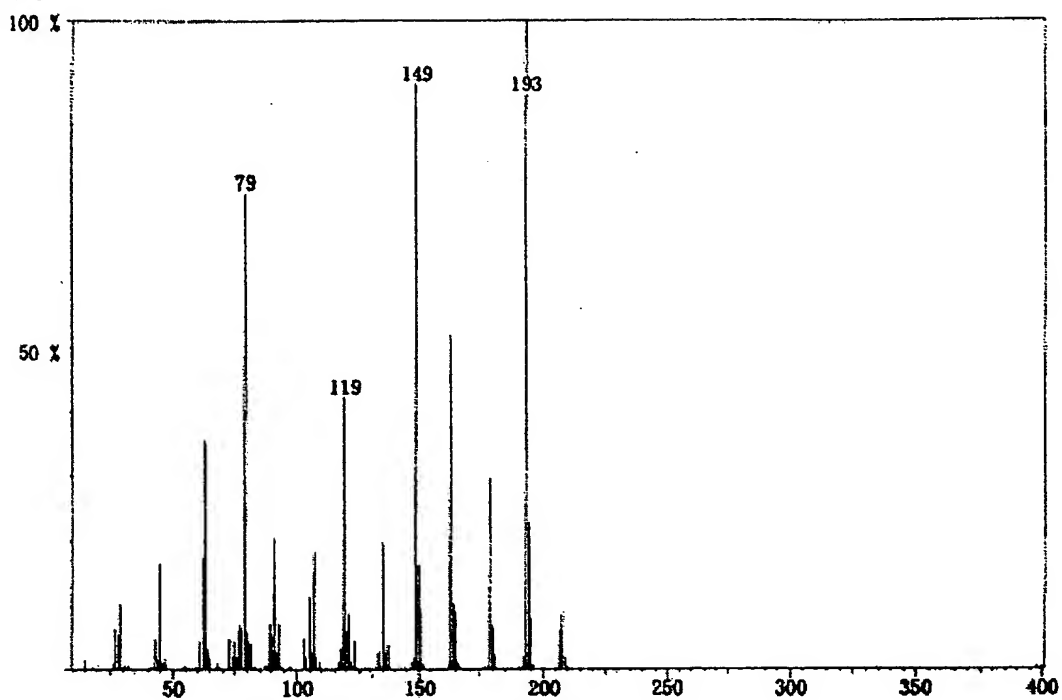


一般式： $\text{Si}(\text{OR}^1)_3\text{R}^2$ と $\text{SiR}^3_4$ との混合物である有機ケイ素化合物成分  
 (但し、式中の $\text{R}^1$ は炭素数1～4の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は炭素数1～12の炭化水素基又は第1級アミノ基又は第2級アミノ基、 $\text{R}^3$ は炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～12の第1級アミノ基、炭素数1～12の第2級アミノ基のいずれかで、同一分子上の4つの $\text{R}^3$ は同一であってもよいし異なってもよい。上式の前者と後者は同一化合物ではない。)

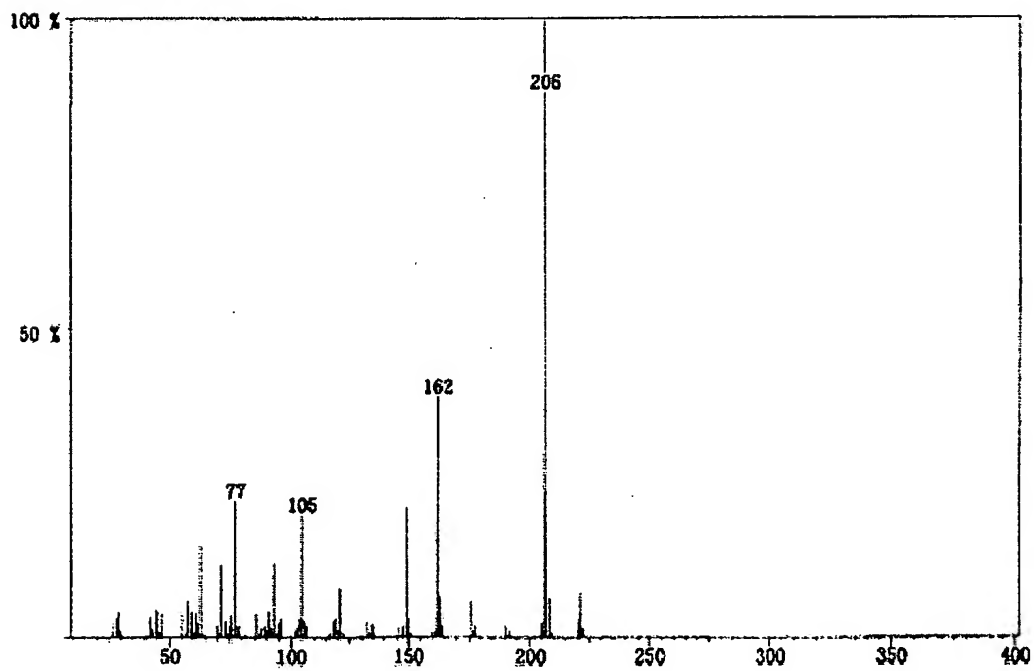
[図 2]

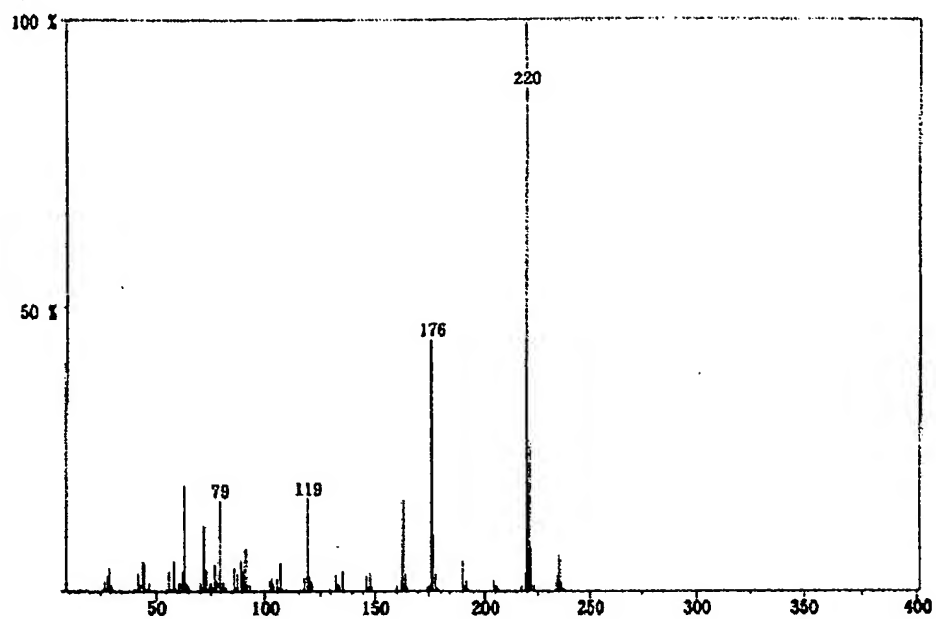
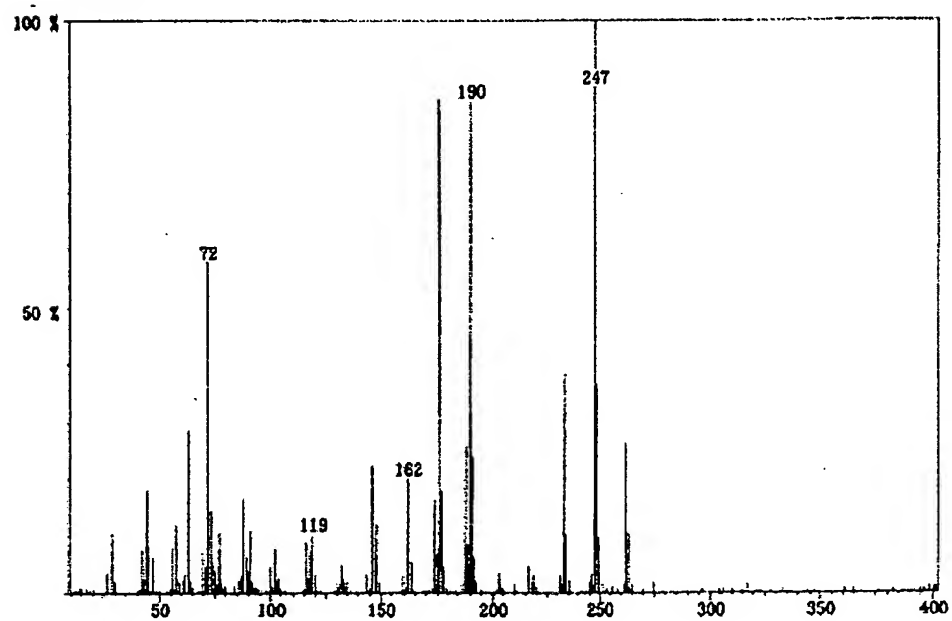


[X3]



[X4]



[☒5][☒6]

[図7]

